OXIDE SUPERCONDUCTOR AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2001031425 (A)

Publication date:

2001-02-06

Inventor(s):

AKIMOTO KATSUYA

Applicant(s):

HITACHI CABLE

Classification:

- international:

C01G1/00; C01G29/00; H01B13/00; C01G1/00; C01G29/00; H01B13/00; (IPC1-7): H01B13/00; C01G29/00; C01G1/00

- European:

Application number: JP19990208259 19990722 Priority number(s): JP19990208259 19990722

Abstract of JP 2001031425 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxide superconductor by using powder of the oxide super conductor or its precursor designed to be kept always identical in packing density, and to provide a method for producing such superconductor, SOLUTION: This oxide superconductor is obtained by the following practice: the arithmetic mean size of each of aggregates of the powder of the oxide superconductor or its precursor is brought to 100-250 &mu m; furthermore, the aggregates are so designed that the respective arithmetic mean sizes thereof for at least two groups thereof each aggregated under the identical conditions are 90-110% of the overall arithmetic mean size for at least two groups thereof; thereby enabling the packing density of the above aggregates to be kept always identical and the objective high-quality oxide superconductor to be afforded.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) B本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-31425

(P2001-31425A)

(43)公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl."		識別記号	FΙ		:	f-71-}*(参考)
C 0 1 G	29/00	ZAA	C 0 1 G	29/00	ZAA	4G047
	1/00			1/00	S	4G048
# H01B	13/00	565	H01B	13/00	565D	5 G 3 2 1

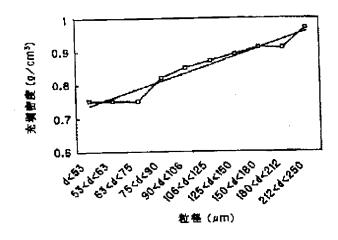
		審查請求	未請求 請求項の数8 OL (全 6 頁)
(21)出願番号	特願平11-208259	(71)出願人	000005120 日立電線株式会社
(22) 出顧日	平成11年7月22日(1999.7.22)	(74)代理人	東京都千代田区大手町一丁目6番1号 秋元 克弥 茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線 株式会社アドバンスリサーチセンタ内 100071526 弁理士 平田 忠雄 考) 4Q047 JA01 JC02 JC03 JC10 KA18 LA10 LB01 4Q048 AA05 AB01 AB08 AC04 AD04 5G321 AA01 AA05 DB02 DB17 DB18 DB99

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 充填密度が低下することなく充填密度が常時 同一となる酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導 体前駆体の粉末を用いて製造される酸化物超電導体およ びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末の凝集体の算術平均粒径を、100μm以上250μm以下の範囲にする。さらに、前記凝集体を、同一条件で凝集された少なくとも2群の凝集体の算術平均粒径が、前記少なくとも2群の全体の算術平均粒径の90%から110%の値としたものとする。これにより、前記酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末の凝集体の充填密度を低下させることなく、充填密度を常に同じにすることができ、良好な酸化物超電導体を得ることができる。



20

30

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末を用いてPIT法、CIP法等の所定のプロセスを経て製造される酸化物超電導体において

前記粉末は、算術平均粒径が、100μm以上250μ m以下の凝集体を構成していることを特徴とする酸化物 超電導体。

【請求項2】 前記擬集体は、同一条件で凝集された少なくとも2群の凝集体に分類されたとき、各群の算術平均粒径が、前記少なくとも2群の全体の算術平均粒径の90%から110%の値であることを特徴とする請求項1に記載の酸化物超電導体。

【請求項3】 前記粉末は、少なくともBi、Sr、CaおよびCuを含むBi-2212あるいはBi-2223の酸化物超電導体相であることを特徴とする請求項1に記載の酸化物超電導体。

【請求項4】 前記凝集体は、落差3.2mmにおいて 毎分284回のタップ振動を3000回与えられたと き、タップ密度測定結果として、真密度の20%以上の 密度を有することを特徴とする請求項1に記載の酸化物 紹爾導体。

【請求項5】 酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末を用いてPIT法、CIP法等の所定のプロセスを経て酸化物超電導体を製造する酸化物超電導体の製造方法において、

前記粉末の凝集雰囲気で前記粉末を粉砕して凝集させることによって、算術平均粒径が、100μm以上250μm以下の凝集体を形成することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項6】 前記凝集体の形成は、前記凝集雰囲気として相対湿度30%以上60%以下の雰囲気で行われることを特徴とする請求項5に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項7】 前記擬集体の形成は、前記凝集雰囲気として大気、窒素と水素の混合ガス、アルゴンと水蒸気の混合ガス、およびその他の気体と水蒸気の混合ガスから選択された1つの雰囲気で行われることを特徴とする請求項5に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項8】 前記凝集体の形成は、前記粉末の粉砕と 凝集を所定の回数だけ繰り返して行われることを特徴と する請求項5に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物超電導体の 粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末を用いて所定 のプロセスを経て製造される酸化物超電導体およびその 製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】金属シース酸化物超電導体の一般的かつ

代表的な作製方法の1つとして、powder in tube法(以下、PIT法という)と呼ばれる方法がある。このPIT法は、金属管内に酸化物超電導体の粉末(以下、出発粉体という)を封入し、その金属管を伸線することにより金属シース酸化物超電導体とする方法である。

【0003】上記出発粉体は、一般に次のようにして合成される。先ず、酸化物超電導体の組成元素の酸化物または塩をボールミルや乳鉢等を用いて混合し、あるいは、酸化物超電導体の組成元素の塩を適当な溶媒に溶解・混合して共沈等させ、あるいは、酸化物超電導体の組成元素の酸化物または塩をその他の手法によって混合する。次に、得られた原料粉体に対して成形、仮焼、粉砕を繰り返し施す。そして、それを合成反応させることにより出発粉体が得られる。

【0004】このようにして合成された出発粉体の粒径は、酸化物超電導体の種類や仮焼および粉砕条件等にも依存するが、0.5μm~5μm程度となる。この程度の大きさの出発粉体は、大気中の水分等により簡単に凝集体を形成し、その凝集力も大きい。したがって、出発粉体の機械的挙動のほとんどは、出発粉体の凝集体の形状、大きさ等で決定される。特に、PIT法における出発粉体の充填密度は、出発粉体の凝集体の粒径の分布状態(以下、粒度分布という)に大きく依存する。

【0005】また、酸化物超電導体の別の一般的かつ代表的な作製方法の1つとして、冷間等方圧成形法(以下、CIP法という)と呼ばれる方法がある。このCIP法は、ゴム型の中に出発粉体を封入し、そのゴム型を油等の液体中に入れてゴム型に圧力をかけることにより酸化物超電導体とする方法である。このようなCIP法における出発粉体の充填密度もまた、出発粉体の凝集体の粒度分布に依存する。

【0006】以上から分かるように、同様な酸化物超電 導体を常時得るためには、出発粉体の凝集体の粒度分布 を常時同一にする必要がある。しかし、出発粉体の凝集 の程度は、出発粉体が置かれた雰囲気によって大きく変 わってきてしまうので、凝集体の粒度分布も変動しやす い。そこで、同一条件に常時維持した粉砕処理を充填直 前の出発粉体に施し、出発粉体の凝集体を可能な限り解 離させることで凝集体の粒度分布を同一にするようにし ている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の酸化物 超電導体を作製するための出発粉体によれば、出発粉体 の凝集体は可能な限り解離されているので、出発粉体の 凝集体の粒径は全体に小さくなっている。一般に粉体の 粒径が小さくなるほど充填密度が低下するが、出発粉体 の凝集体もその例外ではない。ところが、一般に粉末充 填においては充填密度が大きい方が望ましいことが多 い。例えば、PIT法において出発粉体の充填密度が低 3

下すると、金属シース部が均一に変形せず、最終的に得られる酸化物超電導体の断面形状が乱れ、臨界電流密度が低下するおそれがあるという問題がある。

【0008】従って、本発明の目的は、充填密度が低下することなく常時充填密度が同一となる酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末を用いて製造される酸化物超電導体およびその製造方法を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を実現するため、酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末を用いてPIT法、CIP法等の所定のプロセスを経て製造される酸化物超電導体において、前記粉末は、算術平均粒径が、100μm以上250μm以下の凝集体を構成していることを特徴とする酸化物超電導体を提供する。また、本発明は、上記目的を実現するため、前記凝集体は、同一条件で凝集された少なくとも2群の凝集体に分類されており、各群の算術平均粒径が、前記少なくとも2群の全体の算術平均粒径の90%から110%の値であることを特徴とする酸化物超電導体を提供する。

【0010】上記構成によれば、酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末が凝集しやすい一定条件に保たれた雰囲気中で酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末を粉砕・凝集することにより、酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体が駆体の粉末の凝集体の粒径を増大させ、かつ常に同じ粒度分布を得るようにしている。これにより、酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末の凝集体の充填密度を低下させることなく、常に充填密度を同じにすることができ、良好な酸化物超電導体を得ることができる。

【0011】更に、本発明は、上記目的を実現するため、酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉末を用いてPIT法、CIP法等の所定のプロセスを経て酸化物超電導体を製造する酸化物超電導体の製造方法において、前記粉末の凝集雰囲気で前記粉末を粉砕して凝集させることによって、算術平均粒径が、100μm以上250μm以下の凝集体を形成することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法を提供する。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明の酸化物超電導体の実施形態について説明する。ここで、酸化物超電導体としては、少なくともBi、好ましくはBi、Sr、CaおよびCuを含む2212相、2223相、または少なくともTiを含む2212相、223相、1201相、1212相、1223相、1234相、またはReBa2Cu3Oy相(Re=Y、La、Nd、Eu、Dy、Gd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、または少なくともHgを含む2212相、2223相、1201相、1

212相、1223相、1234相等が用いられる。

【0013】以上のような組成の酸化物超電導体を製造する際に、出発粉体の凝集体の充填密度を低下させることなく常時充填密度が同一となるようにするには、出発粉体の凝集体の粒径を増大させ、かつ粒度分布を常に同一にすればよい。このような状態の出発粉体の凝集体の製造方法について以下に説明する。

【0014】先ず、出発粉体が凝集しやすい雰囲気にし、その雰囲気を常時一定に保てるようにする。ここで、出発粉体が凝集しやすい雰囲気の一つとして、適度な湿度をもった大気が選択可能である。この場合、出発粉体は、所定の相対湿度以上の大気中に晒されると水分を吸着しやすくなるが、あまりにも高湿度の大気中に晒されると水と反応して炭酸塩を生じ、超電導特性が劣化することから、必要以上に相対湿度を上げる必要はない。

【0015】次に、その雰囲気中で出発粉体を粉砕し、その後に凝集させる。さらに、同一雰囲気中で一旦凝集した出発粉体の凝集体を再度粉砕し、その後に再度凝集させる。このような同一雰囲気中での粉砕・凝集を、目標とする出発粉体の凝集体の粒径及び粒度分布となるまで繰り返す。

【0016】以上のような常時一定に保たれた出発粉体が凝集しやすい雰囲気中で粉砕・凝集処理を施すことで、出発粉体の凝集体の粒径は処理以前よりも増大し、かつ粒度分布は常時同一分布となるので、その結果、出発粉体の凝集体の充填密度を処理以前よりも低下させることなく常時同一とすることができる。

【0017】以下に、出発粉体の凝集体の粒径及び粒度分布の最適条件と、出発粉体が凝集しやすい雰囲気の最適条件について説明する。図1は、出発粉体の凝集体の粒径と充填密度の関係を示す図である。出発粉体としては、Bi-2212粉末を用いた。また、充填密度は、市販のタップ密度測定装置を使用して測定した。図1から明らかなように、粒径d(μm)と充填密度D(g/cm³)は、次式(1)のような関係がある。

D=0.141 in d+0.178 · · · (1)

【0018】ここで、理想的には、少なくとも2つに分けられた同一組成からなる出発粉体に対し、同一条件の40 もとで別々に上記粉砕・凝集処理を施したとき、それぞれの出発粉体の凝集体の算術平均粒径は全て等しくなるのがよい。ところが、実際には、十分な粉砕処理を施された出発粉体の凝集体の粒度分布は一般に対数正規分布に近づくので、それぞれの出発粉体の凝集体の算術平均粒径もまた対数正規分布をとり、ある程度のばらつきが出るのはやむを得ない。

【0019】そこで、先ず、出発粉体の凝集体の算術平均粒径の許容範囲について考察する。図1からは、出発粉体の凝集体の粒径が大きければ大きいほど充填密度の向上が期待できる。しかし、出発粉体の凝集体の粒径が

50

5

あまりにも大きくなるともはや粉体として振る舞わなくなり、充填密度の局地的な偏りや、PIT法における伸線時やCIP法における加圧時においてマクロクラックの発生が懸念される。

【0020】一般に、粉体として扱うことができるのは、粒径が1mm以下の粒子である。したがって、出発粉体の凝集体の粒径は大きければ大きいほどよいが、粒径が1mmを越えてはならないと考えることができる。前述のように、出発粉体の凝集体の算術平均粒径が対数正規分布を持つことを考慮すると、出発粉体の凝集体の類での範囲になるようにすれば、出発粉体の凝集体の粒径が1mmを越えない範囲で、出発粉体の凝集体の粒径を最大とすることができる。

【0021】続いて、出発粉体の凝集体の算術平均粒径のばらつきの許容範囲、すなわち出発粉体の凝集体の粒度分布の許容範囲について考察する。粒径200μmのBi-2212粉末の充填密度は、(1)式より0.925g/cm³となる。一方、粒径220μmのBi-2212粉末の充填密度は、(1)式より0.939g/cm³となる。そして、これらの比をとると、1.02となり、粒径が10%大きくても充填密度の差は2%程度と非常に小さくなる。

【0022】このことから、少なくとも2つに分けられた同一組成からなる出発粉体に対し同一条件のもとで別々に粉砕・凝集処理を施したとき、それぞれの出発粉体の凝集体の算術平均粒径が、出発粉体の凝集体全体の算術平均粒径の90%から110%に含まれるような粒度分布を各出発粉体の凝集体がもつようにすれば十分実用的だといえる。

【0023】次に、出発粉体が凝集しやすい雰囲気として、湿度をもった大気を選択した場合の適切な湿度について考察する。図2は、ある一定の湿度に保たれた大気中での出発粉体の重量の経時変化を示す図であり、横軸に時間、縦軸に初期重量に対する重量変化の割合をとった図である。

【0024】出発粉体の初期重量に対する重量変化は、ある同ロットの市販試薬のBi-2212粉末を4つに分け、それぞれに同時に 800° C×1hの仮焼を行い、それぞれを相対湿度20%、30%、60%、70%の大気中に放置することにより測定した。なお、温度はどの雰囲気も 20° Cである。

【0025】図2から明らかなように、湿度が大きくなると重量増加も大きくなることから、この重量増加は吸湿によるものと考えられる。相対湿度20%では重量変化が小さく、吸湿による凝集の効果はあまり期待できないが、相対湿度30%では重量変化が大きくなっており、十分な凝集が期待できる。相対湿度60%では相対湿度30%のときと比べ、重量変化がわずかに増加しており、凝集の効果はわずかに向上すると考えられる。相

対湿度60%と相対湿度70%では重量変化はほぼ同じであり、相対湿度60%以上の湿度では凝集は同じように起こると考えられる。

【0026】したがって、出発粉体が凝集しやすい雰囲気として適度な湿度をもったガスを選択した場合、相対湿度30%以上60%以下の範囲の一定の値に保つのがよい。しかし、酸化物超電導体が水と反応して臨海電流密度の低下を招く可能性があることを考慮すると、湿度は凝集が期待できる範囲内でなるべく低く保ったほうがよいと考えられ、最適条件は相対湿度30%以上で、かつなるべく相対湿度30%に近い値であるといえる。

【0027】なお、雰囲気としては、相対湿度30%以上60%以下の範囲であれば、大気に限られるものではなく、窒素と水蒸気の混合ガス、またはアルゴンと水蒸気の混合ガス、またはその他の気体と水蒸気の混合ガスでもよい。以上の結果を踏まえて、以下に本発明の実施例及び比較例について詳細に説明する。

[0028]

【実施例】以下の条件で出発粉体に粉砕・再凝集処理を施した。出発粉体としては、酸化物超電導体の一種であるBi2Sr2Ca2Cu2Ox(Bi-2212)粉末を用いた。市販試薬のBi-2212粉末を2ロット用意し、これらを粉末Aおよび粉末Bとした。粉末Aを任意に2つに分け、それぞれ粉末A1、粉末A2とした。粉末A1には何ら処理は施さなかったが、粉末A2には温度20°C、相対湿度40%の大気中で自動乳鉢による粉砕処理を行った。

【0029】同様に粉末Bも任意に2つに分け、それぞれ粉末B1、粉末B2とした。粉末B1には何ら処理を 30 施さず、粉末B2には粉末A1と同様、温度20°C、 相対湿度40%の大気中で自動乳鉢による粉砕処理を行った。そして、これらの粉末A1、A2、B1、B2の 粒径分布を篩分け法で測定した。

【0030】図3(A)は、粉末A1、B1の粒径分布を示す図、図3(B)は、A2、B2の粒径分布を示す図である。図3(A)から明らかなように、粉末A1は63 μ m~75 μ mにピークをもつ粒径分布、粉末B1は75 μ m~90 μ mと125 μ m~150 μ mの2つのピークをもつ粒径分布となり、それぞれ全く異なる粒径分布となったことがわかる。粉末A1、B1の算術平均粒径は、それぞれ93 μ m、98 μ mである。

【0031】一方、図3(B)から明らかなように、粉末A2と粉末B2は、ともに150μm~180μmにピークをもつ粒径分布となり、算術平均粒径はそれぞれ159μm、146μmとなり、粉砕処理以前よりも大きくなっている。また、粉末A2と粉末B2を合わせた場合の算術平均粒径は153μmであり、粉末A2はこの値の109%、粉末B2は95%である。最後に、箭い分け後の粉末A2と粉末B2を電子顕微鏡で観察し、それぞれが歴史ないましていることを確認した。

おり、凝集の効果はわずかに向上すると考えられる。相 50 それぞれが凝集体を形成していることを確認した。 こ

のように、粉末A2と粉末B2は、それぞれの算術平均 粒径が、全体の算術平均粒径の90%から110%の範 囲にあり、上述した最適条件を満たしている。

[0032]

【比較例】比較のため、以下の条件で出発粉体に従来技 術による粉砕処理を施した。上記実施例の粉末A1を粒 径分布測定前に一部分けておき、粉末A3とした。粉末 A3には温度20°C、相対湿度10%の大気中で自動 乳鉢による粉砕処理を行った。同様に粉末B1の一部を 粉末B3とし、粉末A3と全く同様の処理を施した。そ して、これらの粉末A3、B3の粒径分布を箭分け法で 測定した。

【0033】図4は、粉末A3、B3の粒径分布を示す*

粉末No. A 1

充填密度(g/cm³)

相対密度(%)

[0035]

【表1】

A2 A3 B1 B2 B3 1,02 1.62 0.94 1.16 1.61 0.95 15.7 24.9 14.5 17.8 24.8 14.6

密度の割合である。

【0036】表1から明らかなように、粉末A1と粉末 B1では粒径分布が異なるために全く同様に充填を行っ ても充填密度に差がある。また、粉末A2と粉末B2で はそれぞれの充填密度が真密度の20%以上とほぼ等し くなり、かつ、粉末A1、B1よりも充填密度は増加し ている。これは、粉末A2と粉末B2の粒径分布が同様 で、かつ算術平均粒径が粉末A1およびA2よりも大き いためである。一方、粉末A3と粉末B3では充填密度 はほぼ等しくなるものの、算術平均粒径が粉末A1およ びA2よりも小さくなっているために充填密度が低下し ている.

【0037】なお、上述した実施形態では、湿度をもっ た大気により出発粉末を凝集させるようにしたが、例え ば出発粉体そのものに正電荷を与えることで凝集しやす くするようにしてもよい。上述した実施形態は酸化物超 電導体のみならず、酸化物超電導体前駆体またはペロブ スカイト酸化物等にも適用可能である。また、酸化物超 電導体の応用例としては、マグネット、ケーブル、電流 ソード、磁気シールド、限流器、永久電流スイッチ等が 挙げられる。

[0038]

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、酸 化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉 末の凝集体の粒径を増大させ、かつ、常に同じ粒度分布 を得ることができるので、充填密度を低下させることな く常時充填密度を同一とすることができる。さらに、酸

化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆体の粉 末の処理条件をパラメータとして凝集を制御すること で、酸化物超電導体の粉末あるいは酸化物超電導体前駆 20 体の粉末の凝集体の粒径分布を制御し、その結果として 充填密度を制御することも可能である。そして、例えば 熱間圧延における熱間割れが発生せず、熱間加工性に優 れた電気・電子部品用高力合金を提供することができ

*図である。図4から明らかなように、粉末A3の算術平

均粒径は82μm、粉末B3の算術平均粒径は81μm

となり、各算術平均粒径は粉末A1および粉末B2の算

【0034】以上の実施例および比較例の粉末A1、A

2、A3、B1、B2、B3について、タップ密度測定

装置を使用し、それぞれの充填密度を測定した。測定条

件は、落差3.2mm、毎分284回で3000回のタ

ッピングとした。結果を表1に示す。なお、相対密度は

10 Bi-2212の真密度6.5g/cm³に対する充填

術平均粒径に比べ小さくなっている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化物超電導体の出発粉体の凝集体の 粒径及び粒径分布の最適条件を得るための、出発粉体の **凝集体の粒径と充填密度の関係を示す図である。**

【図2】本発明の酸化物超電導体の出発粉体が凝集しや 30 すい雰囲気の最適条件を得るための、ある一定の湿度に 保たれた大気中での出発粉体の重量の経時変化を示す図 である。

【図3】本発明の酸化物超電導体の出発粉体の凝集体の 具体例の粒径分布を示す図である。

【図4】従来の酸化物超電導体の出発粉体の凝集体の具 体例の粒径分布を示す図である。

【符号の説明】

A1、A2、B1、B2 本発明の酸化物超電導体の出 発粉体の凝集体

40 A3, B3 粉体の凝集体 従来の酸化物超電導体の出発

